

**CATALYST PARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME****Publication number:** JP2003080077 (A)**Also published as:****Publication date:** 2003-03-18

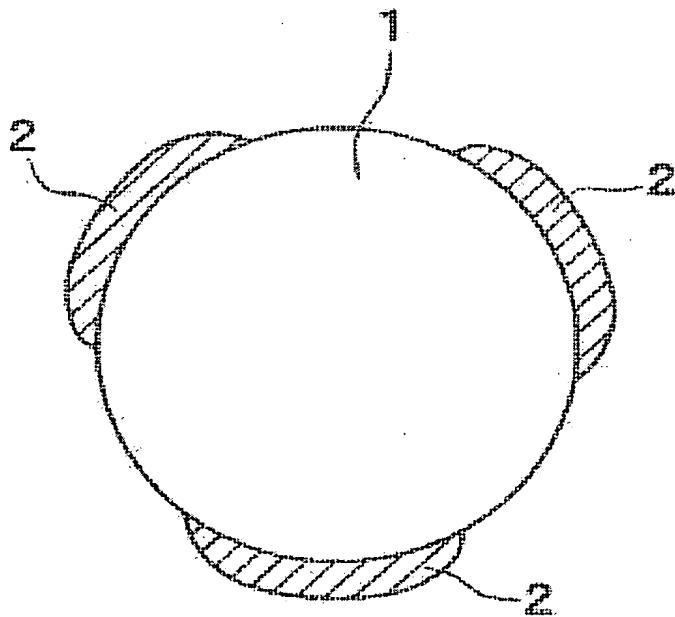
JP4035654 (B2)

**Inventor(s):** NIIHARA KOICHI; NAKAYAMA TADACHIKA; ITO MIHO;  
HASEGAWA JUN

US2003004054 (A1)



US6787500 (B2)

**Applicant(s):** DENSO CORP; NIIHARA KOICHI; NAKAYAMA TADACHIKA**Classification:****- international:** F01N3/10; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/38; B01J23/63;  
B01J35/02; B01J35/10; B01J37/00; B01J37/02; H01M4/88;  
H01M4/92; H01M8/06; B01J23/40; F01N3/10; B01D53/86;  
B01D53/94; B01J23/38; B01J23/54; B01J35/00;  
B01J37/00; H01M4/88; H01M4/90; H01M8/06; B01J23/40;  
(IPC1-7): H01M4/88; H01M4/92; H01M8/06; B01J35/02;  
B01D53/86; B01J23/63; B01J37/00; B01J37/02; F01N3/10**- European:** B01D53/94K2C; B01J23/38; B01J23/63; B01J35/10;  
B01J37/02G**Application number:** JP20020117587 20020419**Priority number(s):** JP20020117587 20020419; JP20010199129 20010629**Abstract of JP 2003080077 (A)****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide catalyst particles with high activity which can show the activity for a plurality of kinds of substances.**SOLUTION:** The catalyst particle consists of a base particle 1 having a nano-meter order primary particle size and made of one kind of a single fine particle or a solid solution fine particle of two or more kinds, and a surface coating layer 2 consisting of one or more kinds of noble metals or noble metal oxides and covering at least a part of the surface of the base particle 1 with the thickness of 1 to 30 atomic layers.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-80077

(P2003-80077A)

(43)公開日 平成15年3月18日(2003.3.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコード*(参考)
B 01 J 35/02		B 01 J 35/02	H 3 G 0 9 1
B 01 D 53/86		37/00	A 4 D 0 4 8
B 01 J 23/63		37/02	3 0 1 P 4 G 0 6 9
37/00		F 01 N 3/10	A 5 H 0 1 8
37/02	3 0 1	H 01 M 4/88	K 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-117587(P2002-117587)

(22)出願日 平成14年4月19日(2002.4.19)

(31)優先権主張番号 特願2001-199129(P2001-199129)

(32)優先日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(71)出願人 591003275

新原 鮎一

大阪府吹田市山田東3丁目18番1-608号

(71)出願人 501262318

中山 忠親

大阪府箕面市小野原東3丁目1番13号鶴田

ハイツ201号室

(74)代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

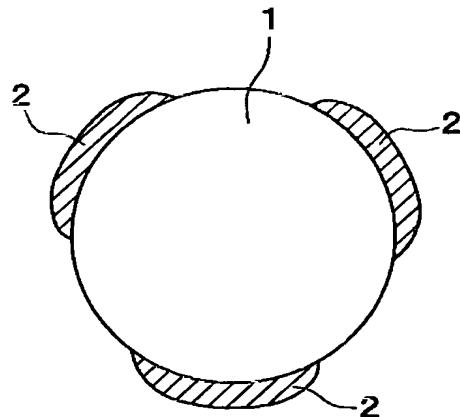
最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】より高活性であり且つ複数種類の物質に対して活性を示すことの可能な触媒粒子を提供する。

【解決手段】本発明の触媒粒子は、ナノメートルオーダーの一次粒子径を持つ一種の単体微粒子または二種以上の固溶体微粒子である基粒子1と、この基粒子1の表面の少なくとも一部を、1~30原子層の厚さにて被覆する1種以上の貴金属または貴金属酸化物からなる表面被覆層2とよりなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノメートルオーダーの一次粒子径を持つ一種の単体微粒子または二種以上の固溶体微粒子である基粒子(1)と、この基粒子の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体と、よりなることを特徴とする触媒粒子。

【請求項2】 前記基粒子(1)は、金属酸化物、金属炭化物および炭素材料から選ばれたものよりなることを特徴とする請求項1に記載の触媒粒子。

【請求項3】 前記金属酸化物は、Ce、Zr、Al、Ti、Si、Mg、W、Srの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体からなることを特徴とする請求項2に記載の触媒粒子。

【請求項4】 前記金属炭化物は、SiCまたはその誘導体からなることを特徴とする請求項2または3に記載の触媒粒子。

【請求項5】 前記炭素材料はグラファイトであることを特徴とする請求項2ないし4のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項6】 前記基粒子(1)の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体が、50nm未満の粒径を持つ超微粒子であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一つに記載の触媒粒子。

【請求項7】 前記基粒子(1)の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体が、1~30原子層からなる被覆層(2)であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一つに記載の触媒粒子。

【請求項8】 前記基粒子(1)の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体は、純度が99%以上のものであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項9】 前記基粒子(1)の表面の全体ではなく一部が、前記一種以上の金属またはそれらの誘導体にて被覆されていることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項10】 前記一種以上の金属またはそれらの誘導体とは、Pt、Rh、Pd、Au、Ag、Ruおよびそれらの酸化物から選ばれる一種以上の単体、または二種以上の固溶体であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項11】 前記基粒子(1)の表面には、融点が1500°C以上の金属または金属酸化物よりなるシントリッジング防止剤(3)が存在していることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項12】 前記シントリッジング防止剤(3)は、1~30原子層からなる層であることを特徴とする請求項11に記載の触媒粒子。

【請求項13】 前記シントリッジング防止剤(3)は、50nm未満の粒径を持つ超微粒子であることを特徴とする請求項11に記載の触媒粒子。

【請求項14】 前記シントリッジング防止剤(3)は、Al、Mg、Ca、Ce、Sr、Zn、W、Moの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体からなることを特徴とする請求項11ないし13のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項15】 前記シントリッジング防止剤(3)は、前記基粒子(1)の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体に対して、1~20重量%存在していることを特徴とする請求項11ないし14のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項16】 請求項1ないし15のいずれか1つに記載の触媒粒子を製造する方法であって、二種以上の原料物質を真空槽(10)内で同時に蒸発させることにより、表面の少なくとも一部が前記一種以上の金属またはそれらの誘導体にて被覆された前記基粒子(1)を形成することを特徴とする触媒粒子の製造方法。

【請求項17】 前記基粒子(1)となる原料物質の蒸発源(18a)よりも、前記一種以上の金属またはそれらの誘導体となる原料物質の蒸発源(18b)の方を、前記真空槽(10)内にて上部に配置することを特徴とする請求項16に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項18】 前記原料物質を蒸発させる方式が、抵抗加熱方式であることを特徴とする請求項16または17に記載の触媒粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車排気浄化用、燃料電池用、環境浄化用に使用する触媒粒子に関する。特に、ナノメートルオーダーの触媒粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、自動車の排ガス等に含まれるH<sub>2</sub>C、CO、NO<sub>x</sub>等の有害成分を浄化するための触媒としては、Pt、Pd、Rh等の貴金属が使用されている。これらの触媒用貴金属は、排ガスとの接触面積を高めるために、粒子として、アルミナ等の担体の表面に担持され、有害成分を浄化している。

【0003】近年、自動車等の排出ガス規制は、さらに厳しくなる一方であり、排ガス浄化用触媒には、有害成分の浄化をより高効率で行うことが望まれている。同様に、燃料電池用の触媒（例えば、水素と酸素との反応やメタノール改質等の触媒）、環境浄化用の触媒においても、さらに浄化性能、機能を向上させる必要があり、より高活性な触媒の開発が期待されている。

【0004】貴金属触媒の効率向上対策の一つとして、貴金属粒子を微粒子化して、有害成分等との接触面積を大きくすることが考えられる。しかしながら、従来の担

持方法では、サブミクロンオーダ（数百nm程度）の貴金属粒子しか得ることができず、更なる触媒の比表面積の向上を妨げており、このような理由から、ナノメートルオーダ（ナノオーダ、約100nm以下）の貴金属微粒子触媒の出現が望まれている。

【0005】そこで、上述のような背景において、更なる高活性化を目指し、接触面積の大きいナノオーダの貴金属粒子の開発が進んでいる。例えば、特表2000-510042号公報等においては、スパッタリング法を用いて、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 上にナノオーダの金属微粒子を担持させている。また、特開2000-15098号公報においては、電子線同時照射法を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の担体上に、20nm以下の微粒子を担持させている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した各従来公報において、ナノオーダの貴金属微粒子を担体に担持させることはできるものの、それらの貴金属微粒子表面の構成（形状、特異性等）については特に限定されていない。

【0007】さらに、一般的に、浄化用触媒においては、特定の種類の有害物質に対してのみ、特有の分解活性を示し、複数種類の有害物質に対して普遍的な活性を示すわけではない。このため、多種類の有害物質を含む排気ガスなどを効果的に処理する必要がある場合、有害物質の種類に応じた多種類の触媒を組合せて使用する方法が考えられるが、上記した従来公報においては、それら組合せに関する内容、効果について言及されていない。

【0008】そこで、本発明は上記問題に鑑み、より高活性であり且つ複数種類の物質に対して活性を示すことの可能な触媒粒子およびそのような触媒粒子を製造することのできる製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1～請求項10に記載の発明では、ナノメートルオーダーの一次粒子径を持つ一種の単体微粒子または二種以上の固溶体微粒子である基粒子（1）と、この基粒子の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体と、よりなることを特徴とする触媒粒子を提供する。

【0010】ここで、一次粒子径とは、1個の粒子の径のことであり、一種の単体微粒子とは、一種の元素または化合物よりなる微粒子のことであり、二種以上の固溶体微粒子とは、二種以上の元素または化合物が固溶体となっている微粒子のことである。また、本発明において固溶体とは、物質AとBとが混合した状態、物質AとBとが反応して初期の構造と異なる状態を含むものである。

【0011】本発明の触媒粒子は、ナノメートルオーダーの基粒子を担体として、該基粒子の表面の少なくとも一

部が、一種以上の金属またはそれらの誘導体により被覆されたものである。

【0012】そのため、1個の触媒粒子全体として、ナノメートルオーダー（100nm以下程度）のサイズでできるとともに、従来の単なるナノメートルオーダーの貴金属触媒粒子よりも、比表面積が大きく、高活性なものができる。

【0013】そして、本発明では、基粒子も触媒活性を持つものにすることができ、基粒子と一種以上の金属またはそれらの誘導体とを、互いに異なる物質に対して触媒活性を示すものになるように選択することができるため、1種の触媒粒子で複数種類の物質に対して活性を示すことができる。従って、本発明によれば、より高活性であり且つ複数種類の物質に対して活性を示すことの可能な触媒粒子を提供することができる。

【0014】また、基粒子（1）としては、金属酸化物、金属炭化物および炭素材料から選ばれたものによるものにできる。具体的に、金属酸化物としては、Ce、Zr、Al、Ti、Si、Mg、W、Srの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体を採用することができ、金属炭化物としては、SiCまたはその誘導体を採用することができ、炭素材料としては、グラファイトを採用することができる。なお、金属酸化物としての表記は $M_xO_y$ という風に、Mが上記金属であり、x、yは種々変更可能である。

【0015】ここで、基粒子（1）の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体は、粒子の形や層の形で被覆を行うことが可能であるが、粒子の場合、50nm未満の粒径を持つ超微粒子であることが好ましい。50nm以上の粒径であると大きすぎて、ナノメータサイズの基粒子表面を被覆することが困難になるためである。

【0016】一方、層の場合は、1～30原子層からなる被覆層（2）であることが好ましい。表面被覆層が30原子層よりも厚いものであると、1個の触媒粒子全体としてナノメートルオーダーのサイズの確保が難しくなってきたり、表面被覆層自体が粒子化してしまい、比表面積が小さくなってしまったりするため、好ましくない。

【0017】また、基粒子（1）の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体は、純度が99%以上のものであることが好ましい。

【0018】さらに、基粒子（1）の表面の全体ではなく一部が、一種以上の金属またはそれらの誘導体にて被覆されていることが好ましい。このようにすることで、基粒子が触媒活性を持つものである場合等において、一種以上の金属またはそれらの誘導体にて被覆されずに露出する基粒子の表面を介して、基粒子の特性を有効に活かすことができる。

【0019】また、一種以上の金属またはそれらの誘導

体としては、Pt、Rh、Pd、Au、Ag、Ruおよびそれらの貴金属酸化物から選ばれる一種以上の単体、または二種以上の固溶体を採用することができる。

【0020】ところで、触媒粒子を、排ガス浄化用触媒など、1000°C付近といった高温下で使用すると、粒子が熱によりシンタリング（焼結）を起こし、粒子同士が結合したり、表面被覆層が移動、結合して粗粒化してしまう等により、反応活性な比表面積が低下する可能性がある。

【0021】請求項11～15に記載の発明は、このシンタリングの問題を防止するものであり、請求項1～請求項10のいずれか1つに記載の触媒粒子において、基粒子（1）の表面に、融点が1500°C以上の金属または金属酸化物よりなるシンタリング防止剤（3）が存在していることを特徴とする。

【0022】ここで、基粒子の表面に存在するシンタリング防止剤は、基粒子の表面を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体の表面上に存在していても、この一種以上の金属またはそれらの誘導体の無い部分に存在していくても良い。

【0023】本発明によれば、1500°C近くまでの高温下で使用しても、基粒子の表面には安定なシンタリング防止剤が存在しているため、シンタリングによる粒子同士の結合や一種以上の金属またはそれらの誘導体同士の結合等を防止して、反応活性な比表面積が低下するのを抑制し、高温耐久性に優れた触媒粒子が実現可能となる。

【0024】このシンタリング防止剤（3）は、1～30原子層からなる層として構成されたものとしたり、あるいは、50nm未満の粒径を持つ超微粒子として構成されたものとすることが、1個の触媒粒子全体としてナノメートルオーダーのサイズを確保するためには好ましい。

【0025】具体的に、シンタリング防止剤（3）としては、Al、Mg、Ca、Ce、Sr、Zn、W、Moの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体からなるものを採用することができる。

【0026】また、シンタリング防止剤（3）は、基粒子（1）の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体に対して、1～20重量%存在していることが好ましい。1重量%以下では、シンタリング防止剤の効果が少なく、逆に、20重量%以上では、シンタリング防止剤によって触媒活性な比表面積が大幅に低下してしまうためである。

【0027】また、請求項16～請求項18に記載の発明は、請求項1～請求項15のいずれか1つに記載の触媒粒子を製造する方法であって、二種以上の原料物質を真空槽（10）内で同時に蒸発させることにより、表面の少なくとも一部が一種以上の金属またはそれらの誘導

体にて被覆された基粒子（1）を形成することを特徴とする。

【0028】本発明の製造方法の様な同時蒸発法を用いることにより、請求項1～請求項15のいずれか1つに記載の触媒粒子を適切に製造することができる。

【0029】ここで、基粒子（1）となる原料物質の蒸発源（18a）よりも、一種以上の金属またはそれらの誘導体となる原料物質の蒸発源（18b）の方を、真空槽（10）内にて上部に配置することが好ましい。下部で蒸発することで先に形成される基粒子に対して、一種以上の金属またはそれらの誘導体をヘテロエピタキシャル的に成長させることができるのである。

【0030】また、原料物質を蒸発させる方法としては、量産性と材料の結晶性の向上のために抵抗加熱方式であることが好ましい。

【0031】なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

#### 【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。図1は本発明の実施形態に係る触媒粒子を模式的に示す図である。図1において、1は基粒子であり、この基粒子1は、ナノメートルオーダー（以下、ナノオーダーという）の一次粒子径を持つ一種の単体微粒子または二種以上の固溶体微粒子である。

【0033】ここで、基粒子1の一次粒子径とは、1個の基粒子1の径のことであり、一次粒子径がナノオーダーであるとは、通常、一次粒子径が100nm以下であることをいう。本例では、基粒子1の一次粒子径は、1nm～50nm程度のものである。

【0034】また、基粒子1として、一種の単体微粒子とは、一種のセラミックや金属等の元素または化合物よりなる微粒子のことであり、二種以上の固溶体微粒子とは、二種以上のセラミックや金属等の元素または化合物が固溶体となっている微粒子のことである。

【0035】このような基粒子1としては、金属酸化物、金属炭化物および炭素材料から選ばれたものよりなるものにできる。具体的に、金属酸化物としては、Ce、Zr、Al、Ti、Si、Mg、W、Srの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体を採用することができ、金属炭化物としては、SiCまたはその誘導体を採用することができ、炭素材料としては、グラファイトを採用することができる。

【0036】このようなナノオーダーの微粒子である基粒子1の作製方法としては、特に限定されるものではないが、共沈法、ゾルゲル法、メッキ法などがあげられる。また、二種以上の固溶体の性状、組成比なども特に限定されるものではなく、温度特性、耐久特性などの浄化性能を向上させるために、これら二種以上の固溶体の性

状、組成比等を適宜調整すればよい。

【0037】そして、本実施形態では、このような基粒子1の表面の少なくとも一部を、一種以上の金属またはそれらの誘導体により被覆したものとしている。ここで、一種以上の金属またはそれらの誘導体とは、触媒機能を持つ貴金属または貴金属酸化物等を用いることができる。

【0038】そして、これら一種以上の金属またはそれらの誘導体を、50nm未満の粒径を持つ超微粒子として基粒子1の表面に付着させたり、1または複数の原子層からなる被覆層として基粒子1の表面に付着させる。このように、ナノオーダの基粒子1上に超微粒子または被覆層を形成させると、高活性な触媒粒子が実現できる。これは、次のような理由によるものと考えられる。

【0039】単に粒径が小さくなれば、比表面積が大きくなるので、触媒活性を持つサイトが増加することになり、活性の高い触媒粒子となりうる。そのため、触媒量を低減させても、現状レベルの性能を満足することができる。

【0040】それに加え、本実施形態の有効性について、基粒子として酸化セリウム(セリア)、基粒子上に存在する超微粒子としてPtを用い、これを自動車の排ガス浄化用触媒に適用した場合を例に説明する。

【0041】基粒子であるセリアは酸素を吸収・放出する酸素吸放出能(酸素吸蔵脱離機能)を有しており、排ガス中の酸素濃度が高い場合にCeが酸化されて $4^+$ となり、酸素が取り込まれて $CeO_2$ となる。また、酸素濃度が低い場合は、Ceが還元されて $3^+$ になり $CeO_{3/2}$ となる。

【0042】この場合、 $O_2$ 分子が直接セリア内部に入りするよりも、解離して原子状態Oになつたほうが入りしやすいと考えられる。一方、触媒であるPtは酸素の解離を助ける役割をしていると考えられる。したがって、助触媒と触媒とがより近接している方が、酸素の出入りをすばやく行うことができ、酸素吸蔵脱離速度に優れると見える。

【0043】以上のことから、ナノオーダの基粒子上に超微粒子または表面被覆層を形成させた触媒粒子になると、比表面積が高く、高活性というだけでなく、排ガス中の酸素濃度の変化にも早急に対応することができる。

【0044】また、単に、セリア等の基粒子1の表面に、粒径が50nm未満の超微粒子を存在させることによって、高活性な触媒粒子を得ることができるが、特に、セリア等の結晶性の基粒子表面に、数原子層の表面被覆層を触媒層として形成することにより、より高活性な触媒粒子を得ることができる。

【0045】この理由は、基粒子1の表面に形成させた数原子層の触媒層が、基粒子の結晶構造を反映した格子構造をとることができるためにある。つまり、一種以上の金属またはそれらの誘導体を被覆層として基粒子1の

表面に付着させる方が、単に超微粒子として存在する場合における表面の格子構造とは異なる構造を探ることから、電子状態が変化し、触媒活性が高まると考えられる。

【0046】そのため、図1に示す例では、基粒子1の表面の少なくとも一部に、表面被覆層2が形成されたものとしている。以下、本実施形態について、図1の例に基づいて説明するが、以下に述べる特徴点は、表面被覆層2を、基粒子1の表面を被覆する超微粒子に置き換えた場合でもあてはまるものである。

【0047】この表面被覆層2は、基粒子1の表面を1～30原子層の厚さにて被覆する1種以上の貴金属または貴金属酸化物からなるものである。表面被覆層2としては、Pt、Rh、Pd、Au、Ag、Ru等の貴金属、およびそれらの貴金属酸化物から選ばれる1種以上の単体、または二種以上の固溶体からなるものにできる。

【0048】この1～30原子層レベルの表面被覆層2は、非常に緻密で結晶性が高く、格子欠陥がなく、不純物が少ない層を示すが、当該表面被覆層を構成する1種以上の貴金属または貴金属酸化物の純度が99%以上であることが好ましい。このような表面被覆層2の性状や純度は、TEM像や元素分析法等で確認することができる。

【0049】この表面被覆層2の形成方法としては、同時蒸発法、共沈法、ゾルゲル法、メッキ法等があげられるが、同時蒸発法がナノレベルで均一な複合体を得ることが出来るという理由で優れている。

【0050】このように、本実施形態の触媒粒子は、ナノオーダの基粒子1を担体として、該基粒子1の表面の少なくとも一部が、触媒機能を持つ表面被覆層2により1～30原子層といった原子層レベル(数nm程度)の厚さにて薄く被覆されたものである。

【0051】そのため、表面被覆層2も含めた1個の触媒粒子全体として、ナノオーダ(100nm以下程度)のサイズにできるとともに、従来の単なるナノオーダの貴金属触媒粒子よりも、比表面積が大きく、高活性なものにできる。

【0052】なお、表面被覆層2が30原子層よりも厚いものであると、1個の触媒粒子全体としてナノオーダのサイズの確保が難しくなってきたり、表面被覆層2自体が粒子化してしまい、比表面積が小さくなってしまったりするため、好ましくない。

【0053】この表面被覆層2の場合の厚みについて、さらにPtの場合を例に説明する。面方位によって多少差はあるものの、Ptの層間隔は約0.2nm程度である。本実施形態では、上述したように気相法である同時蒸発法により表面被覆層2を形成することが好ましいが、表面被覆層2が30原子層以上ということは、Pt層の厚みが6nm以上であることを意味する。

【0054】これまでの経験上、同時蒸発法で30原子層以上積層させることは困難であること、また、積層の厚みが多くなると、表面被覆層2に期待している基粒子1の結晶構造の反映効果が少なくなり、ひいては触媒粒子としての性質が強くなってしまい、表面被覆層としてもメリットが少なくなってしまう。以上のことより、表面被覆層2の厚みは1～30原子層とする。

【0055】ちなみに、超微粒子の場合では、上記した原子層による規定ではなく、50nm未満の粒径を持つもののが好ましいが、これは、50nm以上の粒径であるとき大きすぎ、ナノメータサイズの基粒子表面を被覆することが困難になるためである。

【0056】また、本実施形態では、基粒子1も触媒活性を持つものにすることができる、基粒子1と表面被覆層2とを、互いに異なる物質に対して触媒活性を示すものになるように選択することができるため、1種の触媒粒子で複数種類の物質に対して活性を示すことができる。

【0057】上記した様な理由から、詳細メカニズムについてはよくわかっていないが、実際に、相乗的に触媒機能を高めることができ、複数の有毒物質に対して、分解活性の高い触媒粒子が実現可能となる。

【0058】具体的に、触媒機能の相乗効果が期待できる表面被覆層2にてコートされた基粒子1の組合せとしては、PtにてコートされたCeO<sub>2</sub>微粒子、PtにてコートされたCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶微粒子、AuにてコートしたTiO<sub>2</sub>微粒子、Ptにてコートされた炭素粒子等があげられる。

【0059】こうして、本実施形態によれば、より高活性であり且つ複数種類の物質に対して活性を示すことの可能な触媒粒子を提供することができる。

【0060】さらに、本実施形態においては、基粒子1の表面の全体ではなく一部が、表面被覆層2にて被覆されていることが好ましい。このようにすることで、基粒子1が、単なる担体ではなく触媒活性を持つものである場合等、表面被覆層2にて被覆されずに露出する基粒子1の表面を介して、基粒子1の特性を有効に活かすことができる。

【0061】例えば、本実施形態の触媒粒子として、CeO<sub>2</sub>（基粒子1）をPt（表面被覆層2）で被覆したものは、上述したように、自動車の排ガス浄化用触媒として用いる。このとき、表面被覆層2であるPtはHCの酸化やNOxの還元が行われる触媒として機能するが、基粒子1であるCeO<sub>2</sub>は、酸素を吸収・放出する機能（酸素吸放出能）を持つ助触媒として機能する。

【0062】そのため、触媒周囲の雰囲気（排ガス）中の酸素の過不足に応じて、CeO<sub>2</sub>から酸素が放出されたり、CeO<sub>2</sub>へ酸素が吸収されたりすることにより、HCの酸化やNOxの還元を行うための酸素雰囲気を適切に実現することができ、排ガス浄化を適切に行うことができる。

【0063】そして、このような動きは、CeO<sub>2</sub>とPtとが接している両者の境界部で効果的に行われると考えられるが、図1に示す様に、基粒子1であるCeO<sub>2</sub>粒子の表面の全体ではなく一部を表面被覆層2であるPt層にて被覆することにより、例えば、図2に示す様なCeO<sub>2</sub>の粒子100とPtの粒子200とが単純に混合して接している構成に比べて、当該境界部の領域を多くすることができ、有効である。

【0064】本実施形態における表面被覆層2による基粒子1表面の被覆割合は、TEM像等で確認することができ、本発明者等の検討では、例えば、基粒子1の表面の0.5～60%程度を被覆するものが好ましい。

【0065】また、本実施形態の触媒粒子を、排ガス浄化用触媒など、1000°C付近といった高温下での使用を目的とする触媒粒子において、粒子が熱によりシントーリングを起こし、粒子が移動して粒子同士が結合してしまったり、基粒子1上にて表面被覆層2が移動・結合して粗粒化してしまう等により、触媒粒子における反応活性な比表面積が低下する可能性がある。

【0066】そこで、本実施形態においては、このシントーリングの問題を防止するために、基粒子1の表面に、融点が1500°C以上の金属または金属酸化物によるシントーリング防止剤3が存在していることが好ましい。このシントーリング防止剤3を備えた本実施形態の触媒粒子を、図3に模式的に示す。

【0067】基粒子1の表面に存在するシントーリング防止剤3は、表面被覆層2の表面上に存在していても、表面被覆層2の無い部分に存在していても良い。具体的に、シントーリング防止剤3としては、Al、Mg、Ca、Ce、Sr、Zn、W、Moの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体からなるものを採用することができる。

【0068】このシントーリング防止剤3の役割は2点ある。まずは、基粒子1上での表面被覆層2または上記超微粒子のシントーリングを抑制し、高温下においても、比表面積の低下等を抑制することである。もう一点は、基粒子1同士のシントーリングを抑制し、高温下においても、比表面積の低下等を抑制することである。

【0069】このように、シントーリング防止剤3を基粒子1の表面に存在させることにより、初期における触媒活性な比表面積は若干低下するものの、1500°C近くまでの高温下で使用しても、基粒子1の表面にはシントーリング防止剤3が安定して存在しているため、シントーリングによる粒子同士の結合や表面被覆層同士の結合等を防止して、反応活性な比表面積が低下するのを抑制し、高温耐久性に優れた触媒粒子が実現可能となる。

【0070】このシントーリング防止剤3の形状としては、1～30原子層からなる層として構成されたものとしたり、あるいは、50nm未満の粒径を持つ超微粒子として構成されたものとすることが好ましい。これは、

シンタリング防止剤3を構成する層の厚さや粒子の大きさを制限することにより、1個の触媒粒子全体としてナノオーダのサイズを確保するためである。

【0071】また、シンタリング防止剤3は、表面被覆層2に対して、1～20重量%存在していることが好ましい。1重量%以下では、シンタリング防止剤3の効果が少なく、逆に、20重量%以上では、シンタリング防止剤3によって触媒活性な比表面積が大幅に低下してしまうためである。

【0072】このようなシンタリング防止剤3の作製方法としては、特に限定されるものではなく、同時蒸発法等によって表面被覆層2と同時に形成してもよいし、表面被覆層2を形成した後に、無電解メッキ法、ポールミル法等によってシンタリング防止剤3を追加してもよい。

【0073】次に、本実施形態の触媒粒子の製造方法として好適な同時蒸発法を用いて、基粒子1であるCeO<sub>2</sub>微粒子（基粒子1）をPt（表面被覆層2）にてコートしたものを製造する製造方法の例を述べる。図4に、本例の同時蒸発法に用いる真空槽10の概略断面図を示す。

【0074】まず、真空槽10内の蒸発原（抵抗加熱ポート）18へ、原料物質を原料補充口12より所望の量の1.5倍程度供給する。所望の量よりも多く供給する理由は、本手法の集率が約7割程度であることに起因する。

【0075】原料物質はCe金属、Pt金属またはCeO<sub>2</sub>酸化物、PtO<sub>2</sub>酸化物のいずれでも良いが、その純度は99%から99.999%、好ましくは99.9から99.999%といった高純度であることが好ましい。また、原料物質の形状はタブレット（錠剤）状あるいは圧粉体、焼結体のいずれでも良い。

【0076】その後、真空ポンプ13にて5.0×10<sup>-3</sup>Torr、好ましくは5.0×10<sup>-9</sup>Torrまで真空排気する。その後、O<sub>2</sub>ガス導入口14ならびにHeガス導入口15から所定の量の酸素ガスあるいはヘリウムガスを導入する。酸素ガスは、原料物質を酸化させるためや還元させないために、真空槽10内を酸化雰囲気とすべく導入するものであり、ヘリウムガスは圧力調整のために導入するものである。

【0077】これらのガス圧力は0.01から100Torrの間、好ましくは0.1から10Torrの間であり、酸素ガス分圧は0から70mol%の間、好ましくは10から30mol%である。さらに、これらガスは、真空ポンプ13の作動排気にて一定のガス圧を保つようになる。

【0078】その後、冷媒導入口16より液体窒素あるいは液体ヘリウムなどの冷媒を円筒型基板17に導入し、該基板17を冷却する。この基板17は、図4の矢印に示す様に、モータ等により回転している。この後、

真空槽10内の蒸発源18において、1から4種類の原料物質を同時に蒸発する。

【0079】この際、蒸発源18（18a、18b）の配置は、図5に示す様に、支持棒18'を介して、助触媒（基粒子1）となる原料物質であるCeO<sub>2</sub>等の蒸発源18aを、触媒（表面被覆槽2）となる原料物質であるPt等の蒸発源18bの下部に配置する。

【0080】この際、図5に示されるそれぞれの蒸発原（抵抗加熱ポート）18a、18bの間隔d、hは、高さ方向の間隔hが0から100mmであり、横方向の間隔dが0から50mm程度であることが好ましい。

【0081】また、基板17に対する位置関係は得られる材料との構造や特性には対して殆ど影響しないが、助触媒（基粒子）の蒸発原18aが、触媒（表面被覆槽）の蒸発原18bよりも基板17から遠い側に配置されることが好ましく、基板17と蒸発源18a、18bとの距離は10mmから200mm程度が集率向上に際して好ましい。

【0082】但し、これらの距離に関する数値は、真空槽10の形状に大きく左右されるため、各々の真空槽において最適化されるべきであることは言うまでもない。そして、これらの距離に関する数値を変えることで、蒸発した原料物質の凝縮度合が変わって、粒径を変えることができるようになっている。

【0083】ここで、蒸発源18a、18bとしては、抵抗加熱方式、高周波加熱方式、スパッタ方式、レーザーアブレーション方式などの物理的蒸発法の殆ど手法が適用できるが、量産性と材料の結晶性の向上のためには抵抗加熱方式が好ましい。本例では、抵抗加熱方式を採用している。

【0084】また、蒸発源18a、18bの配置も、図6に示すように、種々の組み合わせが可能であり、2源蒸発に限らない。図6において、(a)は本例の2源蒸発の例、(b)は3源蒸発の例、(c)は5源蒸発の例を示す。

【0085】なお、(b)、(c)において、2個の助触媒用蒸発源18a、2個の触媒用蒸発源18bは、それぞれ互いに異なる原料物質でも良い。また、(c)中の添加剤用の蒸発源18cは、上記シンタリング防止剤3となる原料物質の蒸発源として用いることができる。また、場合によっては、図6(d)、(e)に示す様な蒸発源の配置を採用しても良い。

【0086】こうして、真空槽10内の蒸発源18a、18bにおいて、同時に蒸発した二種以上の原料物質は気体状となり、図5に示すように、直ちに混合することでナノオーダレベルで均一に混合した複合粉末の作製が可能となる。

【0087】また、この際、原料物質としてCeやPt等の金属を利用したとしても、これらは直ちに真空槽10内に導入された酸素ガスにより酸化され、その一部あ

るいは全部が酸化物である、CeO<sub>2</sub>やPtO<sub>2</sub>へと変化する。

【0088】また、蒸発源18a、18bを、図5や図6に示したように配置することにより、下部で蒸発することで先に凝縮して形成されたCeO<sub>2</sub>粒子を、いわば基板とするように、PtO<sub>2</sub>層がヘテロエピタキシャル的に成長することで、所望のPt被覆率や被覆形態（被覆層や超微粒子の形態）を有するCeO<sub>2</sub>複合粉末、すなわち、本実施形態の触媒粒子を作製することができる。

【0089】また、これらのCeO<sub>2</sub>複合粉末は、蒸発後、基板17が冷媒により冷却されているために、真空槽10の内壁ではなく、基板17の表面に選択的に付着し、直ちに、粉末搔き落とし棒19により搔き落とされ、圧縮成形槽20へと大気に晒すことなく搬送される。

【0090】蒸発完了後、これらのCeO<sub>2</sub>複合粉末は、圧縮成形槽20にて一軸加圧される。印加圧力は100kPaから1000MPaであるが、圧力が高すぎると表面積が減少してしまうため、1MPaから10MPa程度が好ましい。

【0091】このようにして、CeO<sub>2</sub>（基粒子1）がPtO<sub>2</sub>（表面被覆層2）にて被覆されたCeO<sub>2</sub>/PtO<sub>2</sub>ペレットを作製することが可能となるが、この材料を真空中あるいは還元雰囲気中でアニールすることでPtO<sub>2</sub>を還元し、CeO<sub>2</sub>（基粒子1）がPt（表面被覆層2）にて被覆されたPt被覆CeO<sub>2</sub>ペレットを得ることが出来る。

【0092】還元の条件は、真空中アニールの場合、5×10<sup>-3</sup>Torr以上の真空度（好ましくは、1×10<sup>-7</sup>Torr以上）で200度以上の条件で10分以上行う。還元雰囲気中アニールの場合、例えば、水素雰囲気中の場合、100mL/minの水素（99.9%以上の高純度ガス）中で150度以上の条件で10分以上行う。これらの条件（温度と時間など）については、試料のサイズや形状によって異なることは言うまでもない。

【0093】このように、二種以上の原料物質を真空槽10内で同時に蒸発させる同時蒸発法を用いることにより、表面の少なくとも一部が表面被覆層2または超微粒子にて被覆された基粒子1を形成することで、本実施形態の触媒粒子を適切に製造することができる。

【0094】以下に、本発明による触媒粒子の実施例を比較例と共に説明するが、本発明で対象としている触媒は、1～30原子層レベルで貴金属がコートされたナノオーダーの触媒微粒子であり、排ガス浄化用、環境浄化用、燃料電池用など幅広く多くの分野で適用可能であり、実施例に限定されることは言うまでもない。

#### 【0095】

【実施例】上記した同時蒸発法により、以下の実施例1～実施例6の触媒粒子を作製した。

【0096】（実施例1）Ce金属を助触媒（基粒子1）となる原料物質（助触媒原料）、PtO<sub>2</sub>を触媒（表面被覆層2）となる原料物質（触媒原料）として、重量比CeO<sub>2</sub>:Pt=100:1のPtコートしたCeO<sub>2</sub>微粒子を作製した。

【0097】（実施例2）Ce金属を助触媒原料、PtO<sub>2</sub>を触媒原料として、重量比CeO<sub>2</sub>:Pt=100:10のPtコートしたCeO<sub>2</sub>微粒子を作製した。

【0098】（実施例3）Ce金属を助触媒原料、PtO<sub>2</sub>を触媒原料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をシンタリング防止剤3となる原料物質（添加剤）として、重量比CeO<sub>2</sub>:Pt:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100:10:0.1のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加且つPtコートしたCeO<sub>2</sub>微粒子を作製した。

【0099】（実施例4）Ce金属を助触媒原料、PtO<sub>2</sub>を触媒原料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加剤として、重量比CeO<sub>2</sub>:Pt:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100:10:1のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加且つPtコートしたCeO<sub>2</sub>微粒子を作製した。

【0100】（実施例5）Ce金属を助触媒原料、PtO<sub>2</sub>を触媒原料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加剤として、重量比CeO<sub>2</sub>:Pt:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100:10:10のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加且つPtコートしたCeO<sub>2</sub>微粒子を作製した。

【0101】（実施例6）Ce金属を助触媒原料、PtO<sub>2</sub>を触媒原料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加剤として、重量比CeO<sub>2</sub>:Pt:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100:10:25のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加且つPtコートしたCeO<sub>2</sub>微粒子を作製した。

【0102】（比較例1）PtコートしたCeO<sub>2</sub>微粒子の製造方法としては、他に共沈法が挙げられる。この場合の作製方法は以下の通りである。CeならびにPtの水溶性の塩（例えば、塩化物、硝酸塩、硫酸塩など）の所定の量を、純水あるいはエタノール等の水溶性溶媒中に溶解する。

【0103】得られた水溶液に対して、pHが7以上となるようにアンモニアや水酸化ナトリウム等のアルカリ性溶液を徐々に滴下する。この際のアルカリ性溶液の濃度（0.1N以下）は薄いほど好ましい。アルカリ性溶液を滴下次第、Ce並びにPtの水酸化物の沈殿が形成される。

【0104】得られた水酸化物の沈殿を汎紙でこし、2回から3回純水にて水洗し、また汎過することでCeとPtの水酸化物からなる混合粉末を得る。得られた粉末を大気中で仮焼（仮焼温度は300度から1000度程度であるが、400度から600度程度が好ましい）することで、CeO<sub>2</sub>とPtからなる複合粉末を得る。この際、Ptは非常に還元されやすい物質であるため、大気中であっても、高温にすることで容易に還元され、金属となって析出する。

【0105】こうして得られた粉末はナノメートルサイズで均一に混合された粉末となっているが、単なるCeO<sub>2</sub>とPtの粒子の混合物となっており（上記図2参照）、それらの結合力は、実施例に比べて小さい。ま

た、粒子径や配合比（組成比）を制御することは極めて難しく、不純物が多い。

【0106】このようにして得られた複合粉末を一軸加圧成型（印加圧力は1から1000MPaであるが、圧力が高すぎると表面積が減少してしまうため、1から10MPa程度が好ましい。）することでペレットを作製する。

【0107】本比較例1においては、上記共沈法を用いて、CeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>Oを助触媒原料、PtCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oを触媒原料として、重量比CeO<sub>2</sub>:Pt=100:10のPtコートしたCeO<sub>2</sub>微粒子を作製した。

【0108】上記実施例1～6、比較例1について、表面性状の観察および有毒物質の浄化性能評価を行った。

【0109】（表面性状の観察）上記実施例1～6、比較例1で作製した触媒微粒子の粒子径、表面形状等を確認するために、XRD、TEMなどを用いて分析した。

【0110】その結果、実施例1～6の触媒粒子は、ナノオーダーのCeO<sub>2</sub>粒子（基粒子）を助触媒担体として、CeO<sub>2</sub>粒子の表面の一部が、触媒機能を持つPt層（表面被覆層）により1～30原子層といった原子層レベル（数nm程度）の厚さにて薄く被覆されたものであることが確認できた。

【0111】XRD測定結果より、不純物ピークは確認されず、検出されたピークがシャープであったことから、実施例1～6の微粒子は、99.9%以上の純度にて作製されていることがわかった。

【0112】また、TEM観察の結果の一例として実施例2について述べると、一次粒子径約5nmのCeO<sub>2</sub>上に約2～3nm（数原子層）程度のPtがコートされていることがわかった。また、XRD同様、本結果からも、格子配列が観察できるほど緻密な結晶が形成されていることがわかった。また、ICP測定の結果より、表面には、CeとPtが、Ce:Pt=90:10の比で存在していることがわかった。

【0113】これに対し、比較例1においては、XRD測定により、CeO<sub>2</sub>、Ptのピークの他に、出発原料などの異相（不純物）も確認され、純度は98%程度にとどまった。また、TEM観察においては、約10nmの一次粒子径を持つCeO<sub>2</sub>粒子を確認できたものの、上記実施例とは異なり、表面性状は緻密ではなかった。

【0114】さらに、実施例と比較例との違いは、触媒粒子の比表面積に現れており、比較例1の比表面積が14.2m<sup>2</sup>/gであるのに対し、例えば実施例2の比表面積は83.6m<sup>2</sup>/gと大きくなっている。上記実施例によれば、従来の単なるナノメートルオーダーの貴金属触媒粒子よりも、比表面積が大きく、高活性なものにできることがわかった。

【0115】（有毒物質の浄化性能評価）上記実施例が、有毒ガスに対して高活性を示すことを確認するために、上記実施例1～6、比較例1で作製した触媒微粒子

ペレットを用いて、浄化性能を評価した。

【0116】各実施例および比較例の粒子からなるφ5mmのペレットを作製した後、ふるいでφ0.85mmから1.7mmに粉碎し、粉碎された顆粒5ccを石英ガラス管内にセットする。50℃～400℃の条件下において、当該ガラス管の入口側から、プロピレンガスを流し、ガラス管の出口側から出てくるガス量、ガス成分をガスクロマトグラフィーにて分析し、プロピレンガスが50%浄化する際の温度（浄化温度）を測定した。

【0117】各例の浄化温度を測定した結果は、実施例1では170℃、実施例2では150℃、実施例3では160℃、実施例4では155℃、実施例5では170℃、実施例6では185℃、比較例1では200℃、を示した。このように、比較例1に比べ、実施例1～6では浄化性能が大幅に向上しており、低温活性であることが確認できた。

【0118】この原因について詳細はわかっていないが、数原子層レベルの厚さのPtをコートしたことにより、触媒粒子における比表面積が向上したことが一因であると考えられる。また、この結果は、同温度での浄化を考えた場合、本発明による触媒は、既存のものに比べ、少量で機能すると言え、コストダウンにも寄与すると予測できる。

【0119】ただし、シンタリング防止剤（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を多く添加した実施例6では、浄化性能の向上は見られるものの、他の実施例に比べ、浄化性能が若干低下してしまった。これはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が多すぎるために、Pt層（表面被覆層）の多くを覆ってしまい活性が低下しているのではないかと考えられる。

【0120】次に、高温での触媒粒子の安定性を評価するために、1000℃の炉で24時間放置した後に、初期と同様の方法で浄化性能を評価し、プロピレンガスが50%浄化する際の温度（浄化温度）を測定した。

【0121】各例の浄化温度を測定した結果は、実施例1では210℃、実施例2では205℃、実施例3では205℃、実施例4では190℃、実施例5では190℃、実施例6では195℃、比較例1では250℃、を示した。

【0122】シンタリング防止剤としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加していない実施例1、2、比較例1では、高温時にPtがシンタリングてしまい、比表面積が低下し、触媒活性も低下するため、浄化性能は低下してしまった。また、シンタリング防止剤の添加量の少ない実施例3でも、シンタリングが発生しており、この添加量では、シンタリングを抑制する効果が十分に得られないことがわかった。

【0123】これらに対し、実施例4～6では、シンタリング防止剤により、高温放置後においても、浄化性能の低下が少なく、高温での使用にも耐えうる表面構造になっていることを明らかにすることことができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る触媒粒子を模式的に示す図である。

【図2】比較例としての触媒粒子を模式的に示す図である。

【図3】上記実施形態においてシングリング防止剤を備えた触媒粒子を模式的に示す図である。

【図4】本発明の実施形態に係る触媒粒子の製造方法と

しての同時蒸発法に用いる真空槽の概略断面図である。

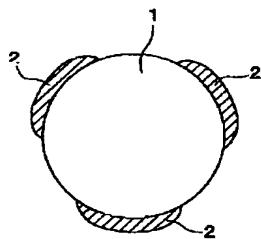
【図5】図4に示す真空槽中の蒸発源の配置を示す図である。

【図6】上記蒸発源の種々の配置形態を示す図である。

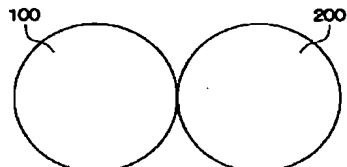
【符号の説明】

1…基粒子、2…表面被覆層、3…シングリング防止剤、10…真空槽、18a…基粒子となる原料物質の蒸発源、18b…表面被覆層となる原料物質の蒸発源。

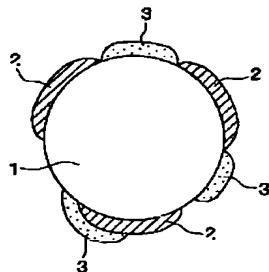
【図1】



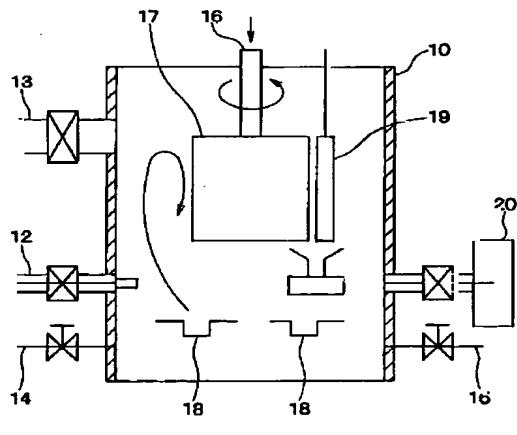
【図2】



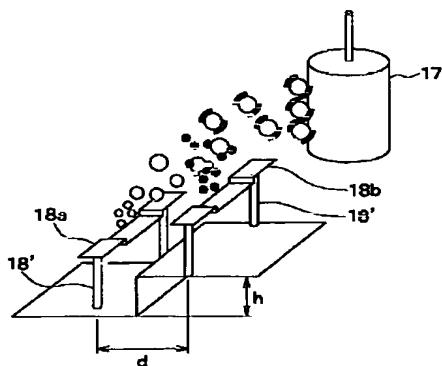
【図3】



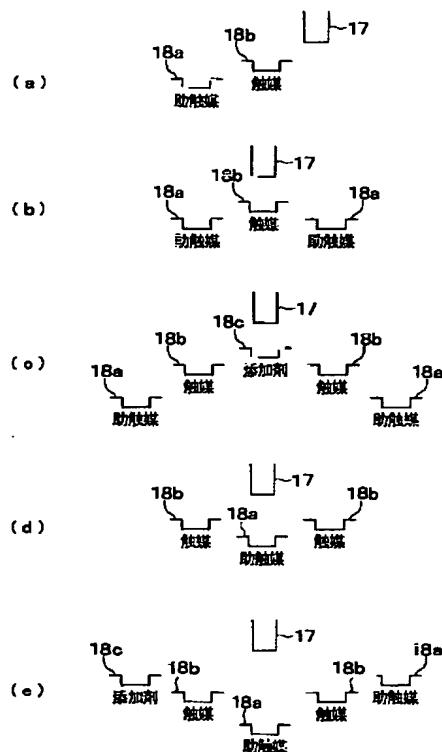
【図4】



【図5】



【図6】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
F O 1 N 3/10		H O 1 M 4/92	
// H O 1 M 4/88		8/06	A
4/92		B O 1 J 23/56	3 O 1 Z
8/06		B O 1 D 53/36	C

(72) 発明者 新原 哲一  
大阪府吹田市山田東3丁目18番1号-608  
号

(72) 発明者 中山 忠親  
大阪府箕面市小野原東3丁目1番13号鳴田  
ハイツ201号室

(72) 発明者 伊藤 みほ  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 長谷川 順  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(12) 2003-80077 (P2003-80077A)

F ターム(参考) 3G091 AB01 BA00 BA01 BA39 GB05W  
GB06W GB07W GB10W GB13W  
GB17X  
4D048 AA06 AA13 AA18 AA21 BA01Y  
BA02Y BA03X BA05Y BA06Y  
BA07Y BA08Y BA15Y BA16Y  
BA19X BA26Y BA27Y BA30X  
BA31Y BA32Y BA33Y BA34Y  
BA41X BA45Y BB01 BB17  
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B  
BA02A BA04A BA05A BA08A  
BB02A BB04A BB04B BB06A  
BB15A BC09A BC10A BC12A  
BC32A BC33A BC35A BC43A  
BC43B BC59A BC60A BC70A  
BC71A BC72A BC75A BC75B  
BD05A CA03 CA09 CA11  
DA05 EA02X EA02Y EB15Y  
EB18X EB19 EC27 EC28  
FA01 FA02 FB02 FB08 FB21  
FB31 FC08  
5H018 AA02 AS01 BB07 EE03 EE06  
EE12 HH01 HH03  
5H027 AA02 BA01